

④ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑤ 公開特許公報 (A)

昭56-90006

⑨ Int. Cl.
A 61 K 7/11

識別記号

庁内整理 号
7432-4C

③ 公開 昭和56年(1981)7月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 整髪化粧料

② 特 願 昭54-167674
出 願 昭54(1979)12月25日
⑦ 発 明 者 島崎秀松

魚津市友道1984

⑧ 出 願 人 日本カーバイド工業株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目3
番1号
⑨ 代 理 人 弁理士 角能義明

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

整 髪 化 粧 料

2. 特許請求の範囲

整髪化粧料であつて、

- イ) A成分として $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2$ (ここで R^1 は H 又は CH_3 基、 R^2 は H 又はアルキル基を表す) と
- ロ) B成分として $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{COOR}^4\text{OH}$ (ここで R^3 は H 又は CH_3 基、 R^4 はアルキレン基を表す) を、モノマー単位として少くとも80重量%含有し
- ハ) モノマー単位数平均分子量が300～12000で
- ニ) 20℃以下のガラス転位点を持ち、且つ
- ホ) 水酸基価が5～300で、成膜が200未満をなし
- ヘ) 粘度が100～3000000cPを有する
- ヘ) 粘度が100～3000000cPを有する
- ヘ) 粘度が100～3000000cPを有する

3. 発明の詳細なる説明

本発明は、整髪化粧料に関し、更に詳しくは整髪料として使、髪型保持性がよく、洗髪性に優れた整髪化粧料に関するものである。

整髪化粧料は基本的には湿気保有性、髪に対する保湿作用、髪型保持性、他の添加剤との相溶性あるいは保湿度、そして洗髪性に優れていることが必要とされている。更に、これらの性能に加えて貯蔵効果として毛髪を柔軟にし、美しい光沢(艶)を与え使用感がベト付かず、さっぱりした自然な感じの仕上りが要求される。

この整髪化粧料には従来、種々のもの、例えばポリビニールピロリドン系樹脂、増粘ビニルピロリドン系樹脂、メチルビニルエーテルマイン酸系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアルケングリコール系化合物等が基材として用いられているがこれらの樹脂は髪型保持性、光沢(艶)、洗髪性、更には他の添加剤との相溶性等は必ずしも満足すべきものでなく、一般に水に対する相溶性が悪いため毛髪に必要な保湿性を与えること

であり、電位の急激な変動を及ぼしたり、ノイズやブランクの過(周)り、電位の急激な変動をもつた異常な現象を示すものでもあった。

本発明者は、これらの欠点を解決すべく鋭意研究の結果 A 成分として $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2$ (R^1 は H 又は CH_3 基、 R^2 は H 又はアルキル基) と B 成分として $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{COOR}^4\text{OH}$ (R^3 は H 又は CH_3 基、 R^4 はアルキレン基) をモノマー単位として少くとも 80 重量百分含量で特定の共重合体樹脂を含有せしめた塗料が従来品に比べ塗膜保持性、耐水性に優越性に極めて優れていることを見出し、本発明に至つたものである。

本発明の塗料を構成する共重合体樹脂の A 成分として $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2$ (R^1 は H 又は CH_3 基、 R^2 は H 又はアルキル基) と B 成分として $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{COOR}^4\text{OH}$ (R^3 は H 又は CH_3 基、 R^4 はアルキレン基) をモノマー単位として少くとも 80 重量百分含量含有し、モノマー単位数平均分子量が 300 ~ 12000 で 20℃ 以下のガラス転位点を持ち且つ水酸基価が 5 ~ 300、酸価が 200 未満を

- 3 -

キレン基、好ましくは炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分岐鎖アルキレン基で置換される化合物であれば、特に制限されるものではないが、例えばアクリル酸のヒドロキシメチルエステル、ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステル、ヒドロキシペンチルエステル及びヒドロキシヘキシルエステル並びにメタクリル酸のヒドロキシメチルエステル及びヒドロキシヘキシルエステル並びにこれらの任の混合物などである。

本発明の共重合体樹脂は、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2$ と $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{COO}-\text{R}^4-\text{OH}$ をモノマー単位として少くとも 80 重量百分含量、且つ水酸基価が 5 ~ 300 で、酸価が 200 未満であり、平均分子量が 300 ~ 12000、粘度が 100 ~ 300000 cps である、特定の樹脂であるが、茲で $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{COO}-\text{R}^4-\text{OH}$ と共重合される他のモノマーは特に制限されるものではない。例えばアリルグリシジルエーテル、グリシジルメタアクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸

- 3 -

有し、粘度が 100 ~ 300000 cps である共重合体樹脂を含有してなることを特徴とした塗料である。

本発明の前記共重合体樹脂の A 成分に用いられる $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2$ としては、 R^1 は H 又は CH_3 基を表し、 R^2 は H 又はアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 6 の直鎖乃至分岐鎖のアルキル基で置換される化合物であれば、特に制限されるものではないが、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクタチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクタチル、及びこれらの任意の混合物などをあげることができる。

又 B 成分に用いられる $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{COO}-\text{R}^4-\text{OH}$ としては、 R^3 は H 又は CH_3 基を表し、 R^4 はアル

- 4 -

キレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン等がある。これらのモノマーは従来から一般に知られている任意の重合方法、例えば常圧下、加圧下で塊重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合法等、当該分野で行われている通常のラジカル重合法イオン重合法により重合するが、分子量が比較的小さいものが得られやすい点から溶液重合、塊状重合が好ましい。

本発明の共重合体樹脂の数平均分子量(蒸気圧浸透法・Vapor-Pressure osmometry Method)は約 300 ~ 12000 であるのが好ましく、500 ~ 5000 の範囲内にあるのが一層好ましい。これは、数平均分子量が 300 以上になると塗料に対して濡れが良くなり、塗膜保持性が顕著にすぐれ、12000 以下では、他の添加物との相溶性にすぐれ、水との親和性に富み、十分な保水性を与え良好な塗性を示す。

次に前記 A 成分、B 成分の各モノマーの組成は生成共重合体樹脂の水酸基価が 5 ~ 300 の範囲がよく好ましくは 20 ~ 250 の範囲、酸価は

- 5 -

BEST AVAILABLE COPY

200未満、好ましくは150以下で決定するのがよい。この範囲内で、とアルコール類、エスナル類、水等によく溶解し、クリーム状、乳濁状になり易い。ガラス転移点は30℃以下で、ることが、優で30℃以上とすると大気中の湿度が下ると粘度が高くなり、固れが甚く、更にタンヤブラレの過(増)りが甚く、使用切れ、取手の原因とをするので好ましくない。

本発明で水酸基価、酸価とは、化粧品原料基準法第(一)版(第一版)発行所財団法人化粧品協会に記載されている測定法によるもので次の如く計算された値である。

水酸基価の算定法(P-377)

水酸基価とは、試料1gをつぎの条件でアセチル化するとき、水酸基と結合した酢酸を中和するに要する水酸化カリウム(KOH)の当量である。

操 作 法

別に規定するもののほか、試料約1gを精密にはかり、首長の丸底フラスコにいれ、無水酢酸・ピリジン試液5mlを正確に加え、すり合わせの空

- 7 -

カリウム(KOH)の当量である。

操 作 法

別に規定するもののほか、各条で規定する試料の量を精密にはかり、250mlのフラスコにいれ、エタノールまたはエタノールおよびエーテルの等容量混液50mlを加え(注1)、加熱して溶かし(注2)、フェノールフタレイン試液1mlを加え、しばしば振り混ぜながら0.1N水酸化カリウム液で滴定する。滴定の終点は、液の淡紅色が30秒間持続する点とする。

同様の方法で空試験を行なつて補正する。

$$\text{酸 価} = \frac{0.1 \text{ N 水酸化カリウム液の消費量 (ml)} \times 56.11}{\text{試 料 の 量 (g)}}$$

又本発明のガラス転移点(以下、「T_g」と略することあり)とは、シエールセン等、小野木重治氏「高分子の力学的性質」11頁~35頁に記載されているように一般の高分子で測定されるT_gであり、共重合体の場合は同書26~27頁に記載されている計算T_gである。

- 9 -

を器につけ、油浴中に浸し、50~100℃で1時間加熱してアセチル化する。冷却、エタノールの上から水を加えてよく振り混ぜ、さらに油浴中で10分間加熱し、冷却、空気を乾燥およびフラスコの底の附着物を中和エタノールで洗い込み、0.1Nまたは0.5N水酸化カリウム・エタノール液で滴定する(指示薬、フェノールフタレイン試液1ml)。

同様の方法で空試験を行なつて補正する。

$$\text{水酸基価} = \frac{(a-b) \times 56.11}{\text{試料の量 (g)}}$$

a: 空試験に於ける水酸化カリウム・エタノール液の消費量(ml)

b: 試料を用いたときの水酸化カリウム・エタノール液の消費量(ml)

c. 酸 価

N: 水酸化カリウム・エタノール液の濃度

酸価測定法(P-371)

酸価とは、試料1gを中和するに要する水酸化

- 8 -

即ち共重合体のT_gは次式によつて計算されたものである。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$

(但し W₁ + W₂ + ... + W_n = 1)

ここで T_g とは共重合体 ガラス転移温度であり絶対温度に換算し計算する。T_{g1}, T_{g2} ... および T_{gn} は成分 1, 成分 2 ..., および成分 n のそれぞれ純粋な単独重合体 1, 2 ..., および n のガラス転移温度であり絶対温度に換算し計算する。W₁, W₂ ... および W_n はそれぞれの成分の重量分率である。

次に本発明の生成共重合体樹脂の粘度は100~300,000 cps の範囲がよく、300~200,000 cps の範囲内にあるものが一層好ましく用いられる。100 cps 以上になると塗のよい付着性を与え、のびがよいし、300,000 cps 以下では使用感がベト付かずさつぱりしており、塗塗力がコントロールでき、好ましいことによる。

本発明で粘度はB型粘度計(東京計器製)で、

25℃での測定値を示すもので

本発明の重合化材料は前記一定の共重合成分を含有せしめられたものでこれには例えば、共重合成分をアルコールに溶解し、更に圧縮ガス又はアゾノール-114、-115、-116のようを重合化剤ガスと共に前記共重合成分のエアゾール中に充填してヘアスプレーとして使用できるし、又共重合成分をアルコール、水等に溶解、香料と共に溶解し、液状の重合化材料とすることもでき、塗料、接着剤、接着性、接着性に優れた効果をもちあすことができるが、更にはヘアクリーム、ボマード等の添加剤としても利用でき、より一層の塗、接着性、接着保持性を与えることができる。

次に本発明の重合化材料を構成する前記共重合成分の調製法について具体的に述べる。

例(共重合成分の調製)

A成分	EA	30	重量部	①
	BA	50		
B成分	HEMA	20		
	ラジカル発生剤	7		

- 11 -

表 1

共重合成分	モノマー組成 (重量部)	数平均分子量	水吸着量	硬化	Tg℃	粘度 cps
1	EA-BA-HEMA 30 50 20	895	86	-	-32	3450
2	BA-HEMA-AA 10 80 10	1260	-	78	-48	5700
3	MMA-BA-HEMA-MAA 30 25 40 5	1650	192	32	10	1053000
4	EMA-HEMA-HEMA-AA 40 42 8 10	7450	34	78	-2	843000
5	VAC-BA-HEMA 15 30 55	4900	265	-	-16	173000
6	EMA-HEMA 80 20	2400	86	-	48	3003000cps を越えて固り 固まらず
7	EA-BA-AA-HEMA 55 30 5 10	1303000	37	43	-29	固ま り定不
8	BMA-HEMA 96 4	4900	-	-	17	2703000

AA	アクリル酸	MAA	メタクリル酸
MA	アクリル酸メチル	EMA	エチル
EA	エチル	BMA	ブチル
BA	ブチル	HEMA	2-ヒドロキシエチル
HEMA	2-エチルヘキサン	VAC	酢酸ビニル
HEMA	2-ヒドロキシエチル		

- 13 -

エチルアルコール 150 重量部
分子量調節剤 10

密閉容器、液状の重合化材料、前記一定の共重合成分を含有せしめられた反応装置に①を入れ液状しながら110℃に昇温する。昇温後①に示すモノマー混合物を約5時間で連続的に滴下し、滴加終了後さらに5時間反応を続行した。

得られた重合液を減圧下で濃縮し、不揮発分94.5%の共重合成分を得た。この共重合成分の数平均分子量は895、水吸着量86、Tgは-32℃で粘度は3450 cpsであった。類似の方法で成分3~8の共重合成分を調製した。

BEST AVAILABLE COPY

- 12 -

以下に本発明の重合化材料について実施例及び比較例により詳しく述べる。

実施例-1

重曹水25部、エチルアルコール70部からなる混合液に、参考例で調製した成分3共重合成分を5部、香料0.01部を溶解し透明な塗料を得た。これを炭酸ガス5部と一緒に噴射ノズルを備えた密閉容器に封入し水を含んだヘアースプレー組成物を得た。

実施例-2

実施例-1と同様の方法で参考例で調製した共重合成分成分4、成分5を用いたヘアースプレー組成物を得た。塗料をブラッシュで塗、実施例1~3で得たヘアースプレー組成物を塗料にスプレーし、乾燥したところで効果を判定したところ、塗料の付着性が良く、よい効果が与えられた。また塗料の固定及び保持性も極めて優れていた。更にはクシやブラッシュの滑り、使用性も良好であった。

実施例-4

参考例で調製した成分1の共重合成分を用い、

- 30 -

- 14 -

BEST AVAILABLE COPY

配合割合
 成分1の共重合体樹脂 1.0 重量部
 エポキシ樹脂 0.0
 色料 適量
 水 適量

実施例-1.6
 実施例-4と同方法で参考例で調製した共重合樹脂を、5を用いた液体化材料を得た。炭素・乾燥された後に実施例-4〜6で得た、液体化材料を用いたところ、使用感はずつとつかず、さつぱりしており、壁には美しい光沢としなやかさを与えてくれた。さらにはクレーブラシの通り（滑り）が良く、ぬけ毛も見られなかった。又炭素性も優れていた。

比較例-1〜3
 参考例で調製した共重合体樹脂を6, 7, 8を用いて実施例-1と同方法でヘアスプレーを制作したところ、共重合体樹脂を6, 7は水、エポキシ樹脂に不溶で8は白濁し、均一なヘアスプレー

形成物は得られなかった。

比較例-4
 参考例で調製した共重合体樹脂を5を用い、実施例-4と同方法で液体化材料を得た。これを炭素・乾燥した後に用いたところ、水分含有量が大きく炭素はベタベタしており、炭素性も悪しく悪かった。

実施例1〜6, 比較例1〜4の実用テスト結果を表-2に述べた。

表-2

	共重合体樹脂	炭素保持性	手触り	シヤンブーによる炭素性
実施例-1	5	4	5	5
"-2	6	4	5	4
"-3	6	5	5	4
"-4	1	4	5	4
"-5	2	4	5	4〜5
"-6	5	5	5	5
比較例-1	6	—	—	—
"-2	7	—	—	—
"-3	8	4〜5	1〜2	2
"-4	8	5	1〜2	1

- 評価の表示：
- 1 大へん劣る
 - 2 やや劣る
 - 3 普通
 - 4 やや優れる
 - 5 大へん優れる

特許出願代理人 角 龍 義 朗
 特許出願人 日本カーバイド工業株式会社